Ueber die

# Oxime des Furfurols, Thiophenaldehyds

und

# Oenanthols.

---

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

**Erlangung der Philosophischen Doctorwürde**

vorgelegt der

**hohen philosophischen Facultät**

der

Universität Basel

von

EUGEN ZANOLI

**aus München.**

1893.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0151

Ueber die

# Oxime des Furfurols, Thiophenaldehyds

und

# Oenanthols.

---

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

EUGEN ZANOLI

aus München.

Meinen lieben Geschwistern

*in herzlicher Zuneigung*

*gewidmet.*

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-analytischen Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnikums zu Zürich auf Veranlassung des

Herrn Professor Dr. H. Goldschmidt

ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für seinen vielfachen Rath und die wohlwollende Unterstützung, welche er mir bei der Ausführung vorliegender Untersuchung zu Theil werden liess, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

**Basel,** im Februar 1893.

Eugen Zanoli.

Zweck und Ziel dieser Arbeit war, festzustellen, ob sich nicht von gewissen Aldehyden, welche bei der directen Oximirung Synaldoxime liefern, auch die zugehörigen Antialdoxime gewinnen lassen. Für das Furfurol und das Thiophenaldehyd ist auch wirklich die Existenz isomerer Oxime nachgewiesen worden. Was das Oenanthol, welches als Repräsentant der Aldehyde der Fettreihe zur Untersuchung gelangte, anbetrifft, so ist es wenigstens wahrscheinlich gemacht, dass auch von diesem Körper zwei Aldoxime deriviren. Zu einem unzweifelhaften Resultat bin ich indessen in diesem einen Punkt noch nicht gelangt.

## A.

# Die isomeren Furfuraldoxime.

Schon Odernheimer[1]), welcher zuerst die Einwirkung von Hydroxylamin auf Furfurol studirte, beschreibt zwei verschiedene Furfuraldoxime. Das eine, unscharf zwischen 49 und 56° schmelzende, soll nach seiner Angabe aus Furfurol und Hydroxylamin, das mittels Soda aus dem salzsauren Salz in Freiheit gesetzt war, entstehen. Kocht man die alkoholische Lösung dieses Oxims mit salzsaurem Hydroxylamin, so soll es in ein bei 89° schmelzendes Isomeres übergehen. Spätere Beobachter erhielten aber stets nur den letztern Körper, so dass das Vorliegen eines Isomeriefalls bezweifelt wurde. Nach meiner Untersuchung kann ich nun bestätigen, dass man nach Odernheimer's Vorschrift zur Bereitung des niedrig schmelzenden Furfuraldoxims gewöhnlich nicht dieses, sondern das höher schmelzende erhält. Trotzdem existirt aber das niedrig schmelzende Oxim von Odernheimer. Es lässt sich mit grösster Leichtigkeit gewinnen, wenn man Furfurol in eine stark alkalische Hydroxylaminlösung einträgt und das entstandene Oxim

[1]) Ber. XVI, 2988.

mittels Kohlensäure ausfällt. Der Körper hat die Zusammensetzung eines Furfuraldoxims, ist aber keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge des bei 89° schmelzenden Furfuraldoxims mit einem bei 73—74° schmelzenden Isomeren, wie meine Versuche mit Sicherheit ergeben haben. Das höher schmelzende, schon bekannte Oxim ist, wie schon aus der Arbeit von Werner[1]) hervorgeht und durch neue Versuche bewiesen wird, das Furfursynaldoxim $C_4H_3O.\overset{\cdot\cdot}{C}H$ (N O H), das bei 73—74° schmelzende hingegen Furfurantialdoxim $C_4H_3O.\overset{\cdot\cdot}{C}H$ (H O N). Dies geht, wie weiter unten gezeigt wird, aus seinem chemischen Verhalten hervor.

## I.

## Darstellung und Eigenschaften des Furfursynaldoxims.

Das Furfursynaldoxim lässt sich durch Erwärmen einer alkoholischen Furfurollösung mit salzsaurem Hydroxylamin darstellen. Indessen ist diese Methode nicht vortheilhaft, da durch die frei werdende Salzsäure ein Theil des Furfurols verändert wird. Besser lässt es sich erhalten, wenn man Furfurol mit salzsaurem Hydroxylamin und der zur Neutralisirung der Salzsäure nöthigen Menge

[1]) Ber. XXIII, 2336.

Soda behandelt. Das Oxim lässt sich auch aus Furfurantialdoxim nach der von Beckmann für die Umwandlung von Aldoximen angegebenen Methode bereiten, indem man in die ätherische Lösung des Antialdoxims Salzsäuregas einleitet und das ausfallende salzsaure Salz mit Sodalösung zerlegt. Das zu meinen Versuchen verwandte Präparat habe ich in der Weise bereitet, dass ich das von der Darstellung des Antialdoxims herrührende Gemenge der beiden Aldoxime in der angegebenen Weise successive mit Salzsäuregas und Soda behandelte.

Das Furfursynaldoxim stellt, aus heissem Ligroïn umkrystallisirt, lange, weisse Nadeln vor Es schmilzt bei 89° und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Auch Wasser löst es, wenn auch nicht sehr leicht. Es wurde die Moleculargrösse des Körpers bestimmt, und zwar nach der Methode der Siedepunktserhöhung mit dem von Beckmann[1]) construirten Apparat. Als Lösungsmittel diente Aether (Constante = 21.1).

Moleculargrösse des Furfursynaldoxims,
Gewicht des Aethers = 29.1 g.

| Gewicht der Substanz | Concentration | Siedepunktserhöhung | Moleculargewicht |
|---|---|---|---|
| 0.1582 | 0.544 | 0.107 | 107.3 |
| 0.2786 | 0.957 | 0.196 | 103.1 |
| 0.7810 | 2.684 | 0.513 | 110.4 |

Berechnetes Moleculargewicht 111.

[1]) Zeitschr. für phys. Chem. 4, 543.

## Derivate des Furfursynaldoxims.

### Methylirung des Furfursynaldoxims.

Wenn das bei 89° schmelzende Furfuraldoxim ein Synaldoxim ist, muss es als Hauptproduct der Methylirung einen Stickstoffäther $C_4H_3O.CH-N.CH_3$ (O) liefern.

Dies trifft auch zu. Die Methylirung wurde in der Weise ausgeführt, dass das Aldoxim in methylalkoholischer Lösung mit den berechneten Mengen Natriummethylat und Jodmethyl versetzt wurde, wobei eine Erwärmung der Mischung wahrzunehmen war. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Lösung in Wasser gegossen. Nach Zusatz von etwas Natronlauge wurde mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Die nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende weisse Krystallmasse wurde aus Aether, worin sie nicht allzu leicht löslich ist, umkrystallisirt. So wurden flache, durchsichtige, glänzende Nadeln erhalten, welche bei 56° schmolzen.

Lässt man die geschmolzene Masse wieder erstarren und bestimmt den Schmelzpunkt ein zweites Mal, so findet man ihn höher, zwischen 70 und 80°. Der Körper ist in Benzol, Alkohol und Chloroform leicht löslich, auch in Wasser löst er sich in nicht unbedeutenden Mengen. Die Analysen ergaben, dass nicht ein gewöhn-

licher Methyläther vorlag, sondern die Verbindung eines solchen mit einem Molekül Wasser.

I. 0.2078 g Substanz ergaben 0.3812 g Kohlensäure und 0.1186 g Wasser.

II. 0.1034 g Substanz gaben 9.0 ccm trockenen Stickstoff bei 14° und 726.5 mm Druck.

III. 0.113 g Substanz gaben 10.4 ccm trockenen Stickstoff bei 16° und 715 mm Druck.

| | Gefunden | | | Ber. für $C_6H_7NO_2 + H_2O$. |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | |
| C | 50.03 | — | — | 50.35 pCt. |
| H | 6.34 | — | — | 6.29 „ |
| N | — | 10.06 | 9.78 | 9.78 „ |

Die Verbindung lässt sich aus Aether, Benzol oder Chloroform umkrystallisiren, ohne das Molekül Wasser zu verlieren. Auch beim Liegen an der Luft giebt es dasselbe nur sehr langsam ab. Hingegen lässt sich der wasserfreie Methyläther erhalten, wenn man die bei 56° schmelzende Substanz einige Tage im Vacuum über Schwefelsäure liegen lässt, wie aus folgender Bestimmung hervorgeht.

0.5261 g Substanz ergaben einen Gewichtsverlust von 0.0636 g.

| Gefunden | Ber. für $C_6H_7NO_2 + H_2O$. |
|---|---|
| $H_2O$ 12.09 | 12.59 pCt. |

Der wasserfreie Methyläther krystallisirt aus Chloroform, Benzol oder absolutem Aether in grossen, vierseitigen, durchsichtigen Platten, welche bei 91—92° schmelzen. Die Analysen gaben folgende Resultate:

I. 0.1256 g Substanz gaben 0.2672 g Kohlensäure und 0.0672 g Wasser.

II. 0.1166 g Substanz gaben 12.0 ccm trockenen Stickstoff bei 15° und 706 mm Druck.

| | Gefunden | | Berechnet |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | für $C_6H_7NO_2$ |
| C | 58.01 | — | 57.60 pCt. |
| H | 5.93 | — | 5.60 „ |
| N | — | 11.18 | 11.20 „ |

Der Körper nimmt sehr leicht wieder ein Molekül Wasser auf. Man braucht ihn nur aus wasserhaltigem Aether umzukrystallisiren, um sofort wieder die bei 56° schmelzenden Nadeln zu erhalten

Der Methyläther des Furfuraldoxims ist ein Stickstoffäther von der Formel $C_4H_3O.CH.N.CH_3$ (O). Das wird schon dadurch sehr wahrscheinlich, dass Werner[1]) bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf das bei 89° schmelzende Furfuraldoxim eine Benzylverbindung $C_4H_3O.CH.N.C_7H_7$ (O) erhielt, für welche die Formel nachgewiesen ist. Einen weiteren Beweis für das Vorliegen eines Stickstoffmethyläthers bietet die Fähigkeit eines von mir erhaltenen Körpers, sich in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas zu einem salzsauren Salz zu vereinigen. Endlich spaltet sich der Aether beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Furfurol und eine die Fehling'sche Lösung leicht reducirende Substanz, offenbar β-Methylhydroxylamin, $CH_3.NHOH$.

Was den wasserhaltigen, bei 56° schmelzenden Körper anbelangt, so stellt derselbe möglicherweise eine Verbindung $C_4H_3O.CH<\begin{matrix}OH\\N(CH_3)OH\end{matrix}$ vor, ähnlich den Verbindungen, welche die Stickstoffäther von Ald-

[1]) Ber. XXIII, 2336.

oximen mit manchen Metallsalzen einzugehen im Stande sind.[1])

Der Stickstoffmethyläther ist übrigens nicht das einzige Product, das bei der Methylirung des Furfursynaldoxims entsteht. In sehr kleinen Mengen entsteht auch ein Sauerstoffäther, ein Oel, dessen Geruch dem des entsprechenden Benzaldoximmethyläthers im hohen Grade ähnelt.

### Benzylirung des Furfursynaldoxims.

Ueber die Benzylirung des Furfuraldoxims hat **Werner** (l. c.) einige Beobachtungen veröffentlicht. Er erhielt einen bei 88° schmelzenden Stickstoff-Benzyläther. Durch Ueberführung in das salzsaure Salz und Zerlegung desselben durch Sodalösung soll daraus eine isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 65° entstehen, die sich sehr leicht wieder in den höher schmelzenden Körper umlagert. Meine beim Methyläther gewonnenen Erfahrungen haben indessen gezeigt, dass die niedriger schmelzende Verbindung kein Isomeres des Benzyläthers war, sondern vielmehr ein Hydrat. Um dies festzustellen, wurden die Werner'schen Versuche wiederholt. Furfursynaldoxim wurde in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriumethylat und Benzylchlorid vereinigt. Nach zwölfstündigem Stehen wurde die Mischung in Wasser, das mit etwas Natronlauge versetzt war, gegossen, worauf mit Chloroform ausgeschüttelt wurde. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb eine weisse Krystallmasse, die, aus Benzol umkrystallisirt, bei mehrmals wiederholter Darstellung stets farblose glänzende Blättchen mit dem glatten

[1]) Goldschmidt und Kjellin, Ber. XXIV, 2808.

Schmelzpunkt 85° bildete. Hier lag offenbar der von Werner beschriebene Benzyläther vor, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

0.1234 g Substanz gaben 7.8 ccm trockenen Stickstoff bei 15° und 723 mm Druck.

| | Gefunden | Ber. für $C_{12}H_{11}NO_2$ |
|---|---|---|
| N | 7.03 | 6.97 pCt. |

Wurde der Körper aus wasserhaltigem Aether umkrystallisirt, so wurde er in langen farblosen Nadeln erhalten, welche regelmässig bei 63° schmolzen, Eigenschaften, welche auf den von Werner beschriebenen isomeren Benzyläther (Schmelzp. 65°) ziemlich stimmen. Dass aber kein Isomeres, sondern ein Hydrat vorlag, ging aus den Analysen, die mit frisch bereiteter, auf Thonplatten scharf abgepresster Substanz ausgeführt wurden, hervor.

I. 0.2000 g Substanz ergaben eine Gewichtsabnahme von 0.0162 g.

II. 0.1370 g Substanz gaben 14.2 ccm trockenen Stickstoff bei 14° und 713 mm Druck.

| | Gefunden | | Berechnet für |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $C_{12}H_{11}NO + H_2O$ |
| $H_2O$ (Vac. üb. $H_2SO_4$) | 8.10 | — | 8.22 pCt. |
| N | — | 6.61 | 6.39 „ |

Die entwässerte Substanz schmolz wieder bei 85°. Durch neuerliches Krystallisiren aus wasserhaltigem Aether sank der Schmelzpunkt wieder auf 63°.

Um ganz sicher festzustellen, dass der von Werner beschriebene, niedriger schmelzende Körper wirklich ein Hydrat des Benzyläthers ist, wurde die Substanz nach der Vorschrift Werner's dargestellt. In die ätherische

Lösung des hochschmelzenden Benzyläthers wurde Salzsäuregas eingeleitet. Das Chlorhydrat wurde mit Sodalösung zersetzt. Hierbei entstand eine bei 63° schmelzende Substanz, die beim Liegen über Schwefelsäure Wasser verlor.

0.0948 g Substanz ergaben 0.008 Gewichtsverlust.

| | Gefunden | Ber. für $C_{12}H_{11}NO_2 + H_2O$ |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 8.43 | 8.22 pCt. |

Folglich war auch bei diesem Versuch ein Hydrat des Benzyläthers und nicht ein Isomeres desselben entstanden.

Was die Constitution des Benzyläthers anbelangt, so ist derselbe nach Werner's Versuchen unzweifelhaft als Stickstoffäther, $C_4H_3O.CH.N.CH_2.C_6H_5$ (O), anzusehen. Dem Hydrat kommt vielleicht die Formel $C_4H_3O.CH<\begin{matrix}N(C_7H_7)OH\\OH\end{matrix}$ zu.

## Furfursynaldoxim und Phenylcyanat[1]).

Das Verhalten der Synaldoxime einerseits, der Antialdoxime andrerseits gegen Phenylcyanat bietet, wie aus

[1]) Infolge der freundlichen Ueberlassung einer Darstellungsmethode des Phenylcyanats von Seiten des Herrn Prof. Goldschmidt gelang es mir, gegenüber den bisher erzielten geringen Ausbeuten eine bedeutend ergiebigere zu erzielen und dürfte deshalb die Herstellung desselben von weiterem Interesse sein. Die Bereitung des Phenylcyanats und seiner Homologen nach Herrn Prof. Goldschmidt ist folgende: Je 15 g Phenylurethan, welches Präparat seit einiger Zeit von Kahlbaum geliefert wird, werden in kleinen Retorten mit dem doppelten Gewicht Phosphorpentoxyd gemengt. Die Mischung wird mit der leuchtenden Flamme des Bunsenbrenners erhitzt und das Destillat mehrerer Portionen in einem Fractionirkolben aufgefangen. Einmaliges Destilliren genügt,

den Arbeiten von H. Goldschmidt[1]) und Beckmann[2]) hervorgeht, ein Mittel, diese beiden Körperklassen zu unterscheiden. Wenn Furfursynaldoxim in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Phenylcyanat vereinigt wird, scheidet sich, wie dies bei allen Synaldoximen der aromatischen Reihe der Fall ist, sofort ein Additionsproduct aus.

Dasselbe ist hellgelb gefärbt und besteht aus mikroskopischen, durchsichtigen, schief abgeschnittenen Prismen. Der Körper beginnt bei ca. 65° zu sintern und ist bei 72° unter lebhaftem Aufschäumen vollständig geschmolzen. Dunstet man die gleichfalls gelb gefärbte Lösung, aus der sich der Niederschlag abgeschieden hat, sofort ein, so bleibt dieselbe Verbindung zurück. Die Analyse des Niederschlags ergab, dass Carbanilidofurfursynaldoxim, $C_4H_3O \cdot CH$
$\ddot{N}OCONH \cdot C_6H_5$ vorliegt.

I. 0.1374 g Substanz gaben 15.1 ccm trockenen Stickstoff bei 13.5° und 719 mm Druck.

II. 0.1266 g Substanz gaben 13.5 ccm trockenen Stickstoff bei 16° und 706 mm Druck.

| | Gefunden | | Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_3$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| N | 12.24 | 12.10 | 12.17 pCt. |

um ein reines Präparat zu erhalten. Man erhält nach mehrfachen Ausbeutebestimmungen, welche ich vornahm, 52—53 pCt. der theorethischen Menge. Das *o*- und *p*-Tolylcyanat werden in gleicher Weise dargestellt, nur muss man in diesen Fällen natürlich zuerst die Tolylurethane bereiten. Die Ausbeute ist bei den Tolylcyanaten noch besser als beim Phenylcyanat. So wurden z. B. aus 30 g *o*-Tolylurethan 15 g reines *o*-Tolylcyanat erhalten, entsprechend 67.3 pCt. der theoretischen Ausbeute.

[1]) Ber. XXII, 3101; XXIII, 2163.

[2]) Ber. XXIII, 3321.

Die Verbindung verhält sich gegen Natronlauge ähnlich wie das entsprechende erste Einwirkungsproduct von Benzsynaldoxim und Phenylcyanat. Die gelbe Substanz verschwindet schnell, und man erhält eine Flüssigkeit, in der ein weisser Körper suspendirt ist, und die anfangs Nitrilgeruch zeigt; doch wird sie bald geruchlos. Der weisse Körper erwies sich als Diphenylharnstoff Durch Ausschütteln der durch Abfiltriren von demselben befreiten Lösung mit Aether wird ihr Anilin entzogen. Wird die Natronlauge durch Einleiten von Kohlensäure neutralisirt, so liefert neuerliches Extrahiren mit Aether Furfursynaldoxim. Säuert man dann mit Schwefelsäure an, so lässt sich der Flüssigkeit Brenzschleimsäure entziehen, die offenbar durch Verseifung des ursprünglich entstandenen Furfuronitrils entstanden ist. Das Carbanilidobenzsynaldoxim giebt bekanntlich bei gleicher Behandlung Dyphenylharnstoff, Anilin, Benzsynaldoxim und Benzonitril.

Wie die analogen Derivate der aromatischen Synaldoxime lässt sich das Carbanilidofurfursynaldoxim nicht aufbewahren. Nach kurzer Zeit schon zerfällt es in Dyphenylharnstoff und Furfuronitril.

Es ist auffällig, dass dieses erste Einwirkungsproduct von Phenylcyanat auf das Furfursynaldoxim gelb gefärbt ist, während die entsprechende Verbindung des Benzsynaldoxims weiss ist. Indessen hat es sich gezeigt, dass auch das *p*-Anissynaldoxim ein gelbliches Carbanilidosynaldoxim liefert[1]), und auch vom Thiophensynaldoxim wurde, wie weiter unten gezeigt wird, ein gelb gefärbtes Derivat erhalten.

Das hier beschriebene Additionsproduct von Cyanat und Furfursynaldoxim ist nicht das einzige, das be-

[1]) Ber. XXIII, 2165.

obachtet wurde. Schon wenn man bei der Darstellung des Körpers mit sehr concentrirten Lösungen arbeitet, so dass bei der Reaction merkliche Erwärmung stattfindet, nimmt man wahr, dass der ausfallende Niederschlag heller gefärbt ist und erst bei 83° schmilzt. Arbeitet man direct mit erwärmten Lösungen, so färben sich diese wohl im ersten Moment gelb, doch verschwindet die Färbung fast augenblicklich wieder, und beim Erkalten krystallisiren völlig farblose, sechsseitige Tafeln aus, welche bei 83° schmelzen. Dieselbe Substanz erhält man, wenn man den oben beschriebenen gelben Körper aus warmem Aether, Weingeist oder Benzol umkrystallisirt. Krystallisirt man die bei 83° schmelzende Verbindung wiederholt um, so erhält man glänzende, dicke Prismen vom Schmelzpunkt 98°. Ein derartiges Präparat wurde analysirt. Es zeigte die Zusammensetzung eines Carbanilidofurfuraldoxims.

0.0924 g Substanz geben 10.6 ccm trockenen Stickstoff bei 14° und 698 mm Druck.

| | Gefunden | Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_3$ |
|---|---|---|
| N | 12.37 | 12.17 pCt. |

Dieser Körper ist beständiger, als der gelbe, immerhin erleidet er nach einiger Zeit gleichfalls Zerfall in Dyphenylharnstoff und Furfuronitril. Wird er mit Natronlauge übergossen, so löst er sich nach und nach auf. Aus der Lösung wird durch Extraction mit Aether viel Anilin und nur sehr wenig Dyphenylharnstoff gewonnen. Sättigt man nachher die Flüssigkeit mit Kohlensäure und extrahirt man dann von Neuem, so erhält man kleine Mengen eines Furfuraldoxims. Aus der schliesslich mit Schwefelsaure angesäuerten Lösung lassen sich erhebliche Mengen von Brenzschleimsäure ausziehen. Die Verbindung ver-

hält sich demnach genau so, wie das von Beckmann[1]) untersuchte zweite Carbanilidobenzsynaldoxim. Was der bei 83° schmelzende Körper ist, wurde bis jetzt noch nicht näher untersucht.

Das bei 98° schmelzende Product kann unter Umständen noch eine weitere Umwandlung erleiden. Kocht man es anhaltend mit Alkohol, so tritt zwar häufig nach einiger Zeit Zerfall in Dyphenylharnstoff und Nitril ein. Mitunter aber — die Bedingungen liessen sich noch nicht genau feststellen — geht der Körper dabei in eine bei 138° schmelzende Verbindung über. Diese ist nichts anderes, als das Carbanilidofurfurantialdoxim, $C_4H_3O.CH$ / $C_6H_5NH.COO:\dot{N}$, von dem weiter unten noch die Rede sein wird. Diese Verbindung ist übrigens schon einmal beschrieben worden, und zwar von Goldschmidt und Schulthess[2]).

In dieser Umwandlung liegt ein Uebergang des Synaldoxims in das Antialdoxims vor. Durch Salzsäure lässt sich dieselbe im Gegensatz zu den entsprechenden Benzaldehydderivaten nicht momentan bewerkstelligen. Lässt man aber eine ätherische Lösung des bei 98° schmelzenden Körpers, die mit ein paar Tropfen Acetylchlorid versetzt ist, einige Tage stehen, so geht die Umlagerung vor sich. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Krystallmasse besteht nun aus feinen, weissen, verfilzten Nädelchen und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist bei 138°.

Furfursynaldoxim und *p*-Tolylcyanat.

Versetzt man die Lösung des Aldoxims in Aether mit der berechneten Menge *p*-Tolylcyanat, so scheidet

[1] Ber. XXIII, 3325.

[2]) Ber. XXII, 3103.

sich augenblicklich ein hellgelber Niederschlag aus. Derselbe besteht aus mikroskopischen, durchsichtigen Täfelchen. Er schmilzt bei 79—80° unter stürmischer Gasentwicklung. Nach dem Umkrystallisiren aus warmem Aether werden farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 96° erhalten. Die Analyse des frisch bereiteten gelben Körpers zeigte, dass Carbo-*p*-toluidofurfursynaldoxim, $C_4H_3O.CH$
$\ddot{N}.OCONH.C_6H_4CH_3\,p$, vorlag.

0.1348 g Substanz gaben 14.1 ccm trockenen Stickstoff bei 16° und 715 mm Druck.

| | Gefunden | Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O_3$ |
|---|---|---|
| N | 11.45 | 11.48 pCt. |

Der Körper zersetzt sich sehr bald, indem er in ein Gemenge von *p*-Ditolylharnstoff und Furfuronitril übergeht. Bei der Spaltung mit verdünnter Natronlauge gab er etwas *p*-Ditolylharnstoff, Furfursynaldoxim, Anilin und eine kleine Menge Brenzschleimsäure.

Furfursynaldoxim und *o*-Tolylcyanat.

Werden äquivalente Mengen von Furfursynaldoxim und *o*-Tolylcyanat in ätherischer Lösung vereinigt, so färbt sich die Mischung gelb, scheidet aber zunächst keinen Niederschlag aus. Wenn ein grosser Theil des Aethers im Vacuum weggedunstet ist, scheiden sich kleine, hellgelbe, durchsichtige Prismen aus, welche bei 50° ohne Gasentwicklung schmelzen. Erst wenn die geschmolzene Masse bis gegen 100° erhitzt ist, tritt Zersetzung und Aufschäumen ein. Der Körper ist nach Bildungsweise und Analyse Carbo-*o*-toluidofurfursynaldoxim, $C_4H_3O.CH$
$\ddot{N}.OCONH.C_6H_4.CH_3\,o$

0.1704 g Substanz gaben 18.0 ccm trockenen Stickstoff bei 20.5° und 726 mm Druck.

| | Gefunden | Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O_3$ |
|---|---|---|
| N | 11.50 | 11.48 pCt. |

Wird die Verbindung aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, so erhält man weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 65°. Ob sich dieser Körper und der entsprechende der *p*-Tolylreihe in die noch nicht bekannten Derivate der Antireihe überführen lassen, ist noch nicht festgestellt.

## II.

## Furfurantialdoxim,

$$C_4H_3O \cdot CH$$
$$HO\ddot{N}$$

Schon eingangs ist erwähnt, dass das Furfurantialdoxim in dem von Odernheimer beschriebenen Product vom unscharfen Schmelzpunkt 49—56° enthalten ist. Um den Körper zu erhalten, verfährt man, wie folgt: 31.4 g Natronhydrat werden in 100 ccm Wasser gelöst. Unter Kühlung wird dazu eine Lösung von 11 g Hydroxylaminchlorhydrat in 50 ccm Wasser zugetropft. In die Mischung werden 10 g Furfurol in kleinen Portionen eingetragen, wobei Erwärmung zu vermeiden ist. Sobald das Furfurol gelöst ist, wird Kohlensäure bis zur Sättigung des Natrons eingeleitet. Dann wird mehrmals mit Aether ausgezogen und der Aether verdunstet. Das zurückbleibende Oel erstarrt bald zu einer weissen Krystall-

masse. Diese beginnt bei ca. 45° zu schmelzen und ist bei 63—65° vollständig verflüssigt. Nun wird er in viel heissem Ligroïn gelöst. Die sich zuerst ausscheidenden Krystalle werden wieder umkrystallisirt bis der Schmelzpunkt 73—74° erreicht ist, wozu gewöhnlich 4 - 5maliges Umkrystallisiren nöthig ist. Dann wird durch neuerliches Umkrystallisiren der Schmelzpunkt nicht mehr geändert. Man kann auch so verfahren, dass man das Rohprodukt zunächst mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Ligroïn auskocht und dann den Rückstand mehrmals umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt 73—74° erreicht ist.

Der neue Körper krystallisirt in langen, weissen, stark lichtbrechenden Nadeln, und ähnelt im Aussehen sehr dem Furfursynaldoxim, von dem er sich aber durch den Schmelzpunkt und gewisse Reactionen unterscheidet. Er ist in Aether, Benzol und Alkohol sehr leicht löslich, in Ligroïn weniger. Auch Wasser nimmt nicht unbedeutende Mengen auf. Die Analyse ergab, dass ein Furfuraldoxim vorlag.

I. 0.1620 g Substanz gaben 0.3182 g Kohlensäure und 0.0656 g Wasser.

II. 0.1868 g Substanz gaben 0.3792 g Kohlensäure.

III. 0.1314 g Substanz gaben 14.7 ccm trockenen Stickstoff bei 16° und 722 mm Druck.

| | Gefunden | | | Ber. für $C_5H_5NO_2$ |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | |
| C | 53.57 | 54.05 | — | 54.05 pCt. |
| H | 4.49 | — | — | 4.50 „ |
| N | — | — | 12.38 | 12.61 „ |

Die Bestimmung des Moleculargewichtes nach der Siedemethode in Aether bewies, dass der Verbindung die einfache Formel $C_5H_5NO_2$ zukommt.

Moleculargrösse des Furfurantialdoxims.

Gewicht des Aethers 31.2 g.

| Gewicht der Substanz | Concentration | Siedepunktserhöhung | Molekulargewicht |
|---|---|---|---|
| 0.3956 | 1 249 | 0.238 | 110.8 |
| 0.6822 | 2.187 | 0.420 | 109.9 |

Berechnetes Moleculargewicht = 111.

Dass der Körper wirklich ein Furfuraldoxim ist, geht, abgesehen von der Bildungsweise, daraus hervor, dass er durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Furfurol und Hydroxylamin gespalten wird; dass er das Furfurantialdoxim ist, ergiebt sich zunächst daraus, dass er ein Carbanilidoproduct liefert, das in seinem Verhalten völlig dem Carbanilidobenzantialdoxim entspricht. Ferner lässt sich das neue Aldoxim gerade so in Furfursynaldoxim umwandeln, wie die Antialdoxime der Benzolreihe in die zugehörigen Synoxime übergehen.

Leitet man nämlich in die ätherische Lösung des bei 73—74° schmelzenden Aldoxims Salzsäuregas ein, so fällt ein weisses Chlorhydrat aus, das bei Behandlung mit Sodalösung das bei 89° schmelzende Furfursynaldoxim liefert. Die Ueberführung gelingt aber auch, wenn man die weingeistige Lösung des niedriger schmelzenden Furfuraldoxims mit etwas salzsaurem Hydroxylamin erwärmt. Eine weitere Ueberführung der Anti-Verbindung in die Syn-Verbindung ist weiter unten bei der Einwirkung von *p*- und *o*-Tolylcyanat angegeben. Die umgekehrte Umlagerung, die Verwandlung des Furfursynaldoxims in Furfurantialdoxim, ist bisher nur auf eine einzige Weise gelungen, nämlich mittels der Carbanilido-

derivate. Wie schon oben erwähnt, geht Carbanilidofurfursynaldoxim unter gewissen Bedingungen in Carbanilidofurfurantialdoxim über, woraus man durch Einwirkung von Alkalien das Antialdoxim selbst gewinnen kann.

Werden gleiche Mengen des bei 73—74° und des bei 89° schmelzenden Furfuraldoxims vermischt, so beginnt die Mischung bei 49° zu schmelzen, und bei ungefähr 60° ist Alles verflüssigt. Schon dadurch ist die Nichtidentität der beiden Aldoxime dargethan. Noch deutlicher tritt diese aber durch ihr ganz verschiedenes Reagiren mit Phenylcyanat hervor.

## Derivate des Furfurantialdoxims.

### Furfurantialdoxim und Phenylcyanat.

Carbanilidofurfurantialdoxim, $\begin{matrix} C_4H_3O.CH \\ C_6H_5NH.COON \end{matrix}$

Diejenige Reaction, durch welche das Furfurantialdoxim am besten charakterisirt ist, ist die mit Phenylcyanat. Werden äquivalente Mengen Cyanat und Furfurantialdoxim in ätherischer Lösung zusammengebracht, so bleibt die Mischung farblos und klar. Wird Aether im Vacuum verdunstet, so bleibt ein dickes Oel zurück, das bald zu einer aus feinen Nädelchen bestehenden festen, weissen Masse erstarrt. Diese wird aus heissem Weingeist umkrystallisirt. So werden feine weisse, verfilzte Kryställchen erhalten, welche bei 138° unter Auf-

schäumen schmelzen. Hier liegt dieselbe Verbindung vor, welche aus Carbanilidofurfursynaldoxim erhältlich ist, und welche schon Goldschmidt und Schulthess (l. c) beschrieben haben.

0.1024 g Substanz gaben 11.0 ccm trockenen Stickstoff bei 16° und 723 mm Druck.

| | Gefunden | Ber. für $C_{12} H_{10} N_2 O_3$ |
|---|---|---|
| N | 11.94 | 12.17 pCt. |

Wird der Körper mit verdünnter Natronlauge übergossen, so löst er sich nach und nach auf. Der Flüssigkeit wird durch Aether Anilin entzogen. Aus der extrahirten Lösung lässt sich durch Einleiten von Kohlensäure und neuerliches Ausschütteln mit Aether das bei 73—74° schmelzende Aldoxim gewinnen. Die Spaltung geht also in gleicher Weise vor sich, wie beim Carbanilidobenzantialdoxim. Die Verbindung ist sehr beständig. Im Gegensatz zu den Derivaten des Furfursynaldoxims liess sie sich monatelang aufbewahren, ohne sich zu verändern. Auch anhaltendes Kochen mit Alkohol bewirkt keine Zersetzung.

## Verhalten des niedrig schmelzenden Furfuraldoxims von Odernheimer gegen Phenylcyanat.

Das niedrig schmelzende Furfuraldoxim von Odernheimer ist, da sich daraus durch häufiges Umkrystallisiren das Furfurantialdoxim isoliren lässt, jedenfalls ein Gemenge der isomeren Aldoxime. Dafür spricht auch, dass ein künstlich bereitetes Gemenge der beiden Isomeren bei 49° zu schmelzen beginnt. Einen neuen Beweis

dafür bietet das Verhalten dieser Substanz gegen Phenylcyanat. Giebt man zu dem in wenig Aether gelösten Oxim die berechnete Menge Phenylcyanat zu, so scheidet sich sofort ein gelber Niederschlag aus, von dem abfiltrirt wird. Der Niederschlag zeigte den Schmelzpunkt und alle Eigenschaften des primären Carbanilidofurfursynaldoxims. Das Filtrat davon wurde eingedunstet. Der Rückstand schmolz zuerst zwischen 120 und 130°, nach einmaligem Umkrystallisiren bei 138°. Folglich bestand er der Hauptsache nach aus Carbanilidofurfurantialdoxim. Das Odernheimer'sche Furfuraldoxim ist demnach sicher als ein Gemenge der Syn- und der Anti-Verbindung erkannt.

### Furfurantialdoxim und *p*-Tolylcyanat.

Nach Analogie der Wirkung des Phenylcyanats war zu erwarten, dass das Antialdoxim auch mit *p*-Tolylcyanat ein Additionsproduct liefern werde, das von dem des Synaldoxims verschieden sei. Auffallender Weise verhält sich aber *p*-Tolylcyanat anders; es giebt nämlich mit dem Antialdoxim genau dasselbe Einwirkungsproduct, wie mit dem Synaldoxim. Giesst man *p*-Tolylcyanat zu einer die äquivalente Menge enthaltenden ätherischen Lösung von Furfurantialdoxim, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, und nach wenigen Augenblicken fällt ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus; dieser schmilzt gegen 80° unter Aufschäumen, durch Umkrystallisiren aus warmem Aether geht er in einen in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 96° krystallisirenden Körper über. Bei der Zerlegung mit Natronlauge verhielt sich die Verbindung genau so, wie bei dem Einwirkungsproduct von *p*-Tolylcyanat und Furfursynaldoxim angegeben ist. Eine Analyse gab folgendes Resultat:

0.1378 g Substanz gaben 14.4 ccm trockenen Stickstoff bei 14° und 714 mm Druck.

| Gefunden | Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O_3$ |
|---|---|
| N 11.53 | 11.48 pCt. |

Es konnte kein Zweifel darüber herrschen, dass hier Carbo-*p*-toluidofurfursynaldoxim vorlag. Die Vermuthung, dass vielleicht das angewandte Furfurantialdoxim sich in das Isomere umgelagert hätte, erwies sich als unrichtig, denn dasselbe Präparat gab beim Behandlen mit Phenylcyanat sofort das bei 138° schmelzende Product, war also wirklich reines Antialdoxim. Der Versuch wurde mit Präparaten verschiedener Darstellung wiederholt, gab aber immer dasselbe Resultat. Ebenso wurde auch aus dem niedrig schmelzenden Furfuraldoxim von Oernheimer, also einem Gemenge der beiden Isomeren, als einziges Einwirkungsproduct von *p*-Tolylcyanat das Carbo-*p*-toluidofurfursynaldoxim erhalten. Man ist daher zu der Annahme gezwungen, dass das Carbo-*p*-toluidofurfurantialdoxim nicht existenzfähig ist, sondern im Momente der Entstehung in das Derivat des Synaldoxims umgewandelt wird. Dies ist um so auffälliger, als von den Einwirkungsprodukten des Phenylcyanats gerade das der Anti-Reihe das weitaus beständigere ist.

### Furfurantialdoxim und *o*-Tolylcyanat.

Um festzustellen, ob lediglich die Vergrösserung des Moleculargewichtes diese Umkehrung der Stabilitätsverhältnisse bedingt oder aber, ob die *p*-Stellung der Methylgruppe im Tolylrest das Ausschlaggebende ist, wurde das Verhalten des Furfurantialdoxims gegen *o*-Tolylcyanat studirt. Hierbei trat die gleiche Erscheinung auf. Beim Vermischen der Lösungen wurde Gelbfärbung ohne Ausscheidung eines Niederschlags beobachtet, genau so, wie

bei der Reaction des Furfursynaldoxims, beim Verdunsten des Aethers schieden sich gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 50° aus, die auch sonst völlig das Verhalten des Carbo-*o*-toluidofurfursynaldoxims zeigten. Demnach scheint die Stellung der Methylgruppe keinen Einfluss auszuüben und lediglich die Vergrösserung des Moleculargewichtes die Umlagerung zu veranlassen.

Dieselben Verhältnisse wurden auch, wie unten mitgetheilt wird, bei den Thiophenaldoximen beobachtet. Um zu constatiren, ob allgemein die Antialdoxime mit Tolylcyanaten Derivate der Synaldoxime liefern, wurde das

**Verhalten der isomeren Benzaldoxime gegen *p*-Tolylcyanat.**

untersucht. Das flüssige Benzantialdoxim wurde in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge *p*-Tolylcyanat vereinigt und die klar gebliebene Mischung nach einigem Stehen im Vacuum vom Aether befreit. Die zurückbleibende Verbindung stellte, aus Benzol umkrystallisirt, farblose Nadeln vom glatten Schmelzpunkt 121° vor. Schneller lässt sie sich erhalten, wenn man Aldoxim und Tolylcyanat in Benzollösung kurze Zeit erwärmt. Der Körper war nach Analyse und Eigenschaften Carbo-*p*-toluidobenzantialdoxim, $\begin{matrix} C_6H_5 . CH \\ p\text{-}CH_3C_6H_4NH . COON. \end{matrix}$

0.1315 g Substanz gaben 13.2 ccm trockenen Stickstoff bei 15.5° und 714 mm Druck.

| | Gefunden | Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_2$ |
|---|---|---|
| N | 11.0 | 11.02 pCt. |

Das feste Benzsynaldoxim gab beim Versetzen der ätherischen Lösung mit *p*-Tolylcyanat sofort einen weissen Niederschlag, der aus kleinen, bei 74—76° unter Auf-

schäumen schmelzenden Krystallen bestand. Diese Verbindung war Carbo-*p*-toluidobenzsynaldoxim, $C_6H_5 . CH$
$\ddot{N}OCONH . C_6H_4 . CH_3$-*p*

0.1832 g Substanz gaben 18.3 ccm trockenen Stickstoff bei 13° und 714 mm Druck.

| | Gefunden | Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_2$ |
|---|---|---|
| N | 11.07 | 11.02 pCt. |

Nach Art der Synaldoximderivate ist der Körper leicht zersetzlich. Durch Umkrystallisiren aus Aether geht er in eine bei 88—89° schmelzende Verbindung über.

Nach diesen Versuchen giebt jedes der beiden Benzaldoxime mit *p*-Tolylcyanat ein besonderes Additionsproduct. Die Antialdoxime der Benzolreihe verhalten sich also in dieser Hinsicht anders, als die der Furfuran- und Thiophenreihe.

### Acetylirung des Furfurantialdoxims.

Durch Auflösen von Furfurantialdoxim in Essigsäureanhydrid wird ein öliges Acetylderivat erhalten. Dieses sollte nach Analogie der acetylirten Antialdoxime der aromatischen Reihe, welche in dieser Hinsicht von Hantsch[1]) untersucht sind, bei Einwirkung einer Sodalösung nicht in Furfuronitril übergehen. Indessen tritt diese Reaction doch ein. Erwärmt man nämlich den Acetylkörper mit Sodalösung, so ist intensiver Nitrilgeruch wahrnehmbar. Diese Erscheinung erklärt sich aber dadurch, dass das Acetylderivat selbst kein einheitliches Product, sondern ein Gemenge von Acetylfurfurantialdoxim und Acetylfurfursynaldoxim ist. Behandelt man nämlich das Product der Acetylirung mit verdünnter Natronlauge und isolirt man dann das in der

[1]) Ber. XXIV, 13.

Lauge gelöste Aldoxim, so schmilzt dasselbe nicht mehr bei 73—74°, sondern zwischen 49 und 60°, also gerade, wie ein Gemenge der beiden isomeren Aldoxime. Die Einwirkung des Essigsäureanhydrids bewirkt also eine partielle Umlagerung des Antialdoxims.

### Methylirung des Furfurantialdoxims.

Die Antialdoxime der Benzolreihe geben, wie bekannt, bei der Alkylirung fast ausschliesslich Sauerstoffäther. Das Furfurantialdoxim verhält sich indessen etwas anders. Zwar liefert es beim Methyliren mehr an Sauerstoffäther, als das Synaldoxim, hingegen bildet sich auch viel Stickstoffmethyläther mehr, als dies bei aromatischen Antialdoximen der Fall ist. Die Methylirung wurde in üblicher Weise durch Einwirkung von Natriummethylat und Jodmethyl auf die holzgeistige Lösung des Oxims vorgenommen, wobei starke Erwärmung der Mischung zu beobachten war. Durch Destillation mit Wasserdampf wurde der Sauerstoffäther isolirt. Dieser konnte nicht rein erhalten werden. Das von mir dargestellte ölige Product besass den angenehmen Geruch des Benzaldoximmethyläthers, zeigte aber keinen constanten Siedepunkt, sondern ging von 150—168° über. Es erwies sich als furfurolhaltig. Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation konnte durch Ausziehen mit Chloroform das oben beschriebene Hydrat des *N*-Methylfurfursynaldoxims vom Schmelzpunkt 56°, gewonnen werden, das durch die charakteristische Krystallform und die Analyse identificirt wurde.

0.1015 g Substanz gaben 8.7 ccm trockenen Stickstoff bei 14° und 728 mm Druck.

| | Gefunden | Ber. für $C_6H_7NO_2 + H_2O$ |
|---|---|---|
| N | 9.65 | 9.78 pCt |

Beim Liegen über Schwefelsäure verlor der Körper Wasser und ging in den bei 80° schmelzenden wasserfreien Aether über. Antialdoxim und Synaldoxim liefern demnach ein und denselben Stickstoffäther. Dies stimmt auch mit Versuchen, welche Herr Dr. Röder über die Stickstoffäther von Synaldoximen der Benzolreihe anstellte. Bei den Stickstoffäthern scheint keine Stereoisomerie aufzutreten. Das einzige bisher bekannte Beispiel einer derartigen Stereoisomerie, die beiden *N*-Benzyläther des Furfuraldoxims nach Werner, ist durch die oben mitgetheilten Versuche über Benzylirung von Furfursynaldoxim hinfällig geworden.

## B.

# Die isomeren Thiophenaldoxime.

### I.

### Thiophensynaldoxim,

$C_4H_3S.CH$
$\ddot{N}OH$

Bisher war nur ein einziges Thiophenaldoxim bekannt, welches aus Thiophenaldehyd und freiem Hydroxylamin bereitet wurde[1]). Es wird als ein in weissen, langen Nadeln krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 128° beschrieben. Nach meinen Versuchen schmilzt ein durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigtes Product etwas höher, nämlich bei 133°. Dieses Thiophenaldoxim ist von Hantzsch[2]) als Thiophensynaldoxim, $C_4H_3S.CH$ $\ddot{N}OH$ erkannt worden. Als solches verhält es sich auch nach den Reactionen, denen ich diesen Körper unterworfen habe.

[1]) V. Meyer, die Thiophengruppe, S. 153.
[2]) Ber. XXIV, 47.

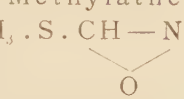
Das Oxim wurde aus Thiophenaldehyd, das ich aus Acetothiënon durch Ueberführung in Thiënylglyoxylsäure und Destillation derselben darstellte, bereitet. Im Ganzen hatte ich 5 g Thiophenaldehyd zu meinen Versuchen zur Verfügung.

## Derivate des Thiophensynaldoxims.

### Methylirung des Thiophensynaldoxims.

Aequivalente Mengen Oxim, Natriummethylat und Jodmethyl wurden in methylalkoholischer Lösung vereinigt, wobei starke Erwärmung der Mischung eintrat. Nach mehrstündigem Stehen wurde mit etwas Natronlauge versetzt und mit wenig Aether ausgeschüttelt.

Der ätherische Auszug hinterlässt nach dem Verdunsten des Aethers eine kleine Menge eines Oels von angenehmem Geruch, das der Hauptmasse nach das *O*-Methylthiophensynaldoxim, $C_4H_3S.CH$ / $\ddot{N}OCH_3$ gewesen sein dürfte. Nun wurde die alkalische Flüssigkeit mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieben compacte, durchsichtige, farblose Tafeln, die durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt wurden. Aus heissem Benzol krystallisirte die neue Substanz in dünnen, durchsichtigen Tafeln, welche bei 120° schmelzen. Der Körper ist in Aether ziemlich schwer, in Chloroform, Benzol und Alkohol leichter löslich. Auch in Wasser löst er sich ziemlich

leicht auf. Er ist der *N*-Methyläther des Thiophensynaldoxims,  , wie aus Analysen und Reactionen hervorging.

I. 0.1162 g Substanz gaben 13.8 ccm trockenen Stickstoff bei 19° und 723 mm Druck.

II. 0.1310 g Substanz gaben 0.2196 $BaSO_4$.

| | Gefunden | | Ber. für $C_6H_7NSO$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| N | 9.87 | — | 9.93 pCt. |
| S | — | 23.02 | 22.69 „ |

Als Stickstoffäther erwies sich die Verbindung zunächst dadurch, dass beim Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung in Benzol ein Chlorhydrat als fester, weisser Niederschlag ausfiel. Dieses Salz gab bei Behandlung mit Sodalösung wieder den ursprünglichen Methyläther. Wurde ferner der Methyläther mit verdünnter Schwefelsäure anhaltend gekocht, so zerfiel er in Thiophenaldehyd und eine Fehling'sche Lösung reducirende Substanz, offenbar *β*-Methylhydroxylamin, $CH_3NH.OH$.

Als eine Probe des Aethers mit Jodwasserstoffsäure unter Druck auf 100° erhitzt wurde, entstand Methylamin, das durch die Carbylaminreaction und die Ueberführung in das in gelben, sechsseitigen Tafeln krystallisirende Platindoppelsalz nachgewiesen wurde. Alle diese Reactionen beweisen unzweifelhaft das Vorliegen eines Stickstoffäthers. Das Thiophenaldoxim verhält sich also bei der Methylirung wie andere Synaldoxime.

### Thiophensynaldoxim und Phenylcyanat.

Wird zu einer ätherischen Lösung des Synaldoxims die äquivalente Menge Phenylcyanat gegeben, so tritt

Gelbfärbung und Ausscheidung eines gelben Niederschlages ein.

Dieser erweist sich unter dem Mikroskop als aus gelben durchsichtigen Nädelchen bestehend.

Der Körper schmilzt bei 69—70° unter heftigem Aufschäumen. In ihm liegt das Carbanilidothiophensynaldoxim, $\begin{matrix} C_4H_3S.CH \\ \ddot{N}OCONH.C_5H_5 \end{matrix}$ vor.

0.1294 g Substanz gaben 13.5 ccm trockenen Stickstoff bei 21.5° und 726 mm Druck.

| | Gefunden | Ber. für $C_{12}H_{10}N_2SO_2$ |
|---|---|---|
| N | 11.29 | 11.38 pCt. |

Die Verbindung löst sich in kaltem Aether nur wenig mit gelber Farbe auf. Wird diese Lösung eingedunstet, so resultirt wiederum unveränderte Substanz. Löst man aber in warmem Aether oder in warmem absoluten Alkohol, so verschwindet die gelbe Farbe und beim Erkalten krystallisiren farblose, spitze Nädelchen, welche bei 77° unter Gasentwickelung schmelzen. Wird diese Verbindung mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisiert, so ändern sich Schmelzpunkt und Aussehen abermals. Man erhält ganz feine, weisse, büschelförmig angeordnete Nädelchen, die bei 144° unter Zersetzung schmelzen.

Letzterer Körper ist, wie unten gezeigt werden wird Carbanilidothiophenantialdoxim,

$$\begin{matrix} C_4H_3S.CH \\ C_6H_5NH.\ddot{C}OO\ddot{N} \end{matrix}$$

Die Verhältnisse liegen hier also ähnlich, wie bei dem Carbanilidofurfursynaldoxim.

II.

## Thiophenantialdoxim,

$$C_4H_3S.CH$$
$$HO\ddot{N}$$

Nach den bei der Gewinnung des Furfurantialdoxims gemachten Erfahrungen war es wahrscheinlich, dass man zum Thiophenantialdoxim oder wenigstens zu einem Gemenge desselben mit dem Synaldoxim gelangen würde, wenn man Hydroxylamin bei Gegenwart von viel freiem Alkali auf Thiophenaldehyd einwirken liesse. Als bei einem Vorversuch das Aldehyd in dieser Weise mit Hydroxylamin behandelt wurde, zeigte es sich, dass beim Einleiten der Kohlensäure in die alkalische Flüssigkeit Anfangs ein Oel ausfiel, das aber, je länger mit dem Einleiten von Kohlensäure fortgefahren wurde, immer dickflüssiger wurde. Als ich das Oel mit Aether extrahirte, blieb nach dem Verdunsten des Aethers eine mit einem Oel durchsetzte Krystallmasse zurück, die bei längerem Stehen im geschlossenen Gefässe schliesslich ganz erstarrte. Dann war nur Thiophensynaldoxim vorhanden. Es war sehr wahrscheinlich, dass das ölige Reactionsproduct Thiophenantialdoxim war. Bei der grossen Aehnlichkeit, welche Thiophen- und Benzolderivate zeigen, war es ja wahrscheinlich, dass das Thiophenantialdoxim dem Benzantialdoxim ähneln müsse. Da das Antialdoxim durch die überschüssige Kohlensäure in das Isomere

umgelagert zu werden schien, wurde das Verfahren dahin geändert, dass das Oxim aus der alkalischen Lösung durch Natriumbicarbonat abgeschieden wurde. Ich verfuhr wie folgt: Eine wässrige Lösung von 2 g salzsaurem Hydroxylamin wurde unter Kühlung mit einer Lösung von 4 g Aetznatron vermischt. In die Mischung wurden unter Kühlen und Schütteln 1.9 g Thiophenaldehyd eingetragen. Sobald vollständige Lösung eingetreten war, wurden 9 g Natriumbicarbonat, das mit Wasser zu einem Brei angerührt war, zugesetzt. Nun wurde mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug über calcinirter Potasche getrocknet und schliesslich der Aether unter sehr gelinder Erwärmung abdestillirt. Im Destillirgefäss blieb ein gelblich gefärbtes Oel zurück, das beim Erkalten nur wenige Krystalle von Thiophensynaldoxim ausschied. Als Hauptproduct war also das flüssige Thiophenantialdoxim entstanden, wie sich auch durch die Behandlung des Reactionsproductes mit Phenylcyanat herausstellte. Nahezu ganz rein kann man das Antialdoxim als fast farbloses Oel erhalten, wenn man es aus Carbanilidothiophenantialdoxim durch Zerlegung mit verdünnter Natronlauge bereitet.

Das Antialdoxim geht schon beim Aufbewahren nach und nach in das Synaldoxim über. Die Ueberführung geht glatt vor sich, wenn man in seine Lösung in Aether Salzsäuregas einleitet und das ausfallende salzsaure Salz mit Sodalösung zerlegt. Ein weiterer Modus der Ueberführung in die Syn-Modification ergiebt sich aus dem später zu beschreibenden Verhalten des Thiophenantialdoxims gegen *o*-Tolylcyanat. Die umgekehrte Umlagerung, die des Synaldoxims in Antialdoxim, geht hier, wie in der Furfuranreihe, nur mittels der Carbanilidoverbindungen vor sich, wie bereits oben erwähnt ist.

## Derivate des Tiophenantialdoxims.

Carbanilidothiophenantialdoxim, $C_4H_3S.CH$ / $C_6H_5NH.COON$

Wenn man das aus Thiophenaldehyd und einer stark alkalischen Hydroxylaminlösung dargestellte Oel in wenig Aether löst und die berechnete Menge Phenylcyanat zusetzt, so erfolgt sogleich die Ausscheidung einer kleinen Menge eines gelben Niederschlags, der abfiltrirt wird. Der Niederschlag erwies sich durch den Schmelzpunkt 69—70°, das Aussehen und die Löslichkeitsverhältnisse als das oben beschriebene Carbanilidothiophensynaldoxim. Das Filtrat wurde im Vacuum verdunstet. Es hinterblieb ein dickliches Oel, das plötzlich zu einer weissen festen Masse erstarrte.

Diese schmolz im rohen Zustand gegen 130°, nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Weingeist stieg der Schmelzpunkt auf 144°, worauf er sich nicht mehr änderte. Der Körper bildet büschelförmig angeordnete weisse, feine Nädelchen, schmilzt unter Aufschäumen, löst sich leicht in heissem Alkohol und Benzol und kann, ohne sich zu verändern, aufbewahrt werden.

In Aussehen und sonstigen Eigenschaften ähnelt er sehr dem Carbanilidobenzantialdoxim. Nach Analysen, Moleculargewichtsbestimmung und Reactionen liegt Carbanilidothiophenantialdoxim, $C_4H_3S.CH$ / $C_6H_5NH.COON$ vor.

I. 0.1276 g Substanz gaben 15.7 ccm trockenen Stickstoff bei 22° und 725 mm Druck.

II. 0.1078 g Substanz gaben 0.1062 $BaSO_4$.

| | Gefunden | | Berechnet für |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $C_{12}H_{10}N_2SO_2$ |
| N | 11.33 | — | 11.38 pCt. |
| S | — | 13.51 | 13.01 „ |

Zur Bestimmung des Moleculargewichts wurde die Gefrierpunktsmethode verwendet. Als Lösungsmittel diente Benzol (Const. — 53).

Moleculargrösse des Carbanilidothiophenantialdoxims.

Gewicht des Benzol 18.6 g.

| Gewicht der Substanz | Concentration | Depression | Moleculargewicht |
|---|---|---|---|
| 0.1066 | 0.573 | 0.120° | 253.1 |

| | Gefunden | Ber. für $C_{12}H_{10}N_2SO_2$ |
|---|---|---|
| Moleculargewicht | 253.1 | 246. |

Wird die Verbindung mit verdünnter Natronlauge übergossen, so geht sie langsam in Lösung. Neben sehr geringen Mengen von Diphenylharnstoff entsteht Anilin und Thiophenantialdoxim. Zieht man die alkalische Flüssigkeit so lange mit Aether aus, als die Auszüge noch die Anilinreaction mit Chlorkalk zeigen, und übersättigt man dann das Alkali mit Natriumbicarbonat, so geht bei neuerlicher Ausschüttelung mit Aether das Antialdoxim in Lösung. Der mit calcinirter Pottasche getrocknete ätherische Extract hinterlässt nach dem Ab-

destilliren das Antialdoxim als fast farbloses Oel. Dass in diesem das Thiophenantialdoxim wirklich vorliegt, geht daraus hervor, dass es durch Einwirkung von Phenylcyanat sofort in die bei 144° schmelzende farblose Verbindung verwandelt wird. Noch sei bemerkt, dass bei einem Versuche der Spaltung des Carbanilidoderivates, bei welchem das Anilin nicht vollständig entfernt worden war, an Stelle des Oels ein in farblosen, langen Tafeln krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 45 – 46° resultirte. Dieser erwies sich als eine Verbindung des Tiophenantialdoxims mit Anilin. Wurde er mit Wasser geschüttelt, so zeigte dasselbe eine intensive Violet-Färbung mit Chlorkalk. Versetzte man die ätherische Lösung der Substanz mit Phenylcyanat, so entstand sofort ein weisser, aus Diphenylharnstoff bestehender Niederschlag, während im Aether Carbanilidothiophenantialdoxim gelöst war. In welchem Verhältniss das Anilin mit dem Aldoxim zusammengetreten war, konnte aus Mangel an Substanz nicht bestimmt werden.

Das Carbanilidothiophenantialdoxim lässt sich ausser durch directe Vereinigung von Antialdoxim und Phenylcyanat auch noch, wie schon erwähnt, durch Umlagerung des Carbanilidothiophensynaldoxims erhalten.

Thiophenantialdoxim und *o*-Tolylcyanat.

Es schien mir von Interesse, festzustellen, ob das Thiophenantialdoxim mit den Homologen des Phenylcyanats in ähnlicher Weise reagire, wie das Furfurantialdoxim, ob also dabei auch ein Derivat der Syn-Reihe entstehe. Zu dem Zweck wurde das oben beschriebene ölige Product, das ein Gemenge von Antialdoxim mit etwas Synaldoxim ist, in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge *o*-Tolylcyanat vereinigt. Die Lösung

färbte sich gelb, ohne zunächst einen Niederschlag auszuscheiden. Als der Aether im Vacuum zum Theil verdunstet war, krystallisirten gelbe Nädelchen, welche bei 66° unter Aufschäumen schmolzen. Aus der Mutterlauge wurde derselbe Körper gewonnen, so dass dieser als einziges Reactionsproduct anzusehen ist. Er ist Carbo-*o*-toluidothiophensynaldoxim,

$$C_4H_3S.CH$$
$$\ddot{N}OCONH.C_6H_4.CH_3\ o,$$

was aus der Analyse und seinem ganzen Verhalten hervorgeht.

0.1126 g Substanz gaben 10.9 ccm trockenen Stickstoff bei 22° und 726 mm Druck.

| | Gefunden | Ber. für $C_{13}H_{12}N_2SO_2$ |
|---|---|---|
| N | 10.46 | 10.77 pCt. |

Wird die Verbindung mit verdünnter Natronlauge übergossen, so verändert sie sich rasch. Als Zersetzungsproducte konnte *o*-Ditolylharnstoff, *o*-Toluidin, Thiophensynaldoxim und α Thiophensäure (letztere von der Verseifung des primär entstandenen Nitrils herrührend) nachgewiesen werden. Dadurch ist die neue Verbindung als Derivat des Thiophensynaldoxims charakterisirt. Dies geht auch daraus hervor, dass derselbe Körper erhalten wird, wenn man Thiophensynaldoxim mit *o*-Tolylcyanat behandelt. Demnach liefert auch Thiophenantialdoxim, gerade so wie Furfurantialdoxim, mit *o*-Tolylcyanat ein Derivat der Syn-Reihe. *p*-Tolylcyanat wird sich wohl ebenso verhalten, doch ist dies noch nicht untersucht. Auch ist noch ebenso, wie bei den entsprechenden Furfuranverbindungen, festzustellen, ob diese Abkömmlinge der Synaldoxime nicht durch geeignete Mittel in Antialdoximderivate überführbar sind.

## C.

# Versuche mit Oenanthaldoxim.

Die Versuche mit Oenanthaldoxim habe ich hauptsächlich zu dem Zweck unternommen, um den Verlauf der Alkylirung bei einem Aldoxim der Fettreihe kennen zu lernen. Bis jetzt wusste man nur, dass in der aromatischen Reihe die Antialdoxime hauptsächlich Sauerstoffäther, die Synaldoxime hauptsächlich Stickstoffäther liefern. Da nun die gewöhnlichen fetten Aldoxime, wie kürzlich erst von Dollfuss[1]) nachgewiesen wurde, Synaldoxime sind, so war zu erwarten, dass bei der Alkylirung als Hauptproducte Stickstoffäther entstehen würden. Dies hat sich auch bestätigt. Das zu meinen Versuchen verwendete Oenanthaldoxim habe ich so bereitet, dass ich in die wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (1 ½ Mol.), das durch Soda neutralisirt war, das Oenanthol (1 Mol.) in kleinen Partien unter Umschütteln und Abkühlen eintrug. Das Oel erstarrte fast augenblicklich zu einer weissen Krystallmasse, die nur abgesaugt und mit Wasser gewaschen zu werden brauchte.

[1]) Ber. XXV, 1913.

## Derivate des Oenanthaldoxims.

### Methylirung des Oenanthaldoxims.

Oenanthaldoxim-N-methyläther,

$$C_6H_{13}.CH.N.CH_3$$

O

Oenanthaldoxim reagirt mit Natriummethylat und Methyljodid in methylalkoholischer Lösung schon in der Kälte. Die Mischung scheidet beim Verdünnen mit Wasser und etwas Natronlauge ein Oel ab, das mit Aether aufgenommen wird. Die ätherische Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet, worauf der Aether verdunstet wird. Das zurückbleibende gelbliche Oel wurde nach mehrtägigem Stehen im Vacuum analysirt, wobei es sich als Methyläther des Oenanthaldoxims zu erkennen gab.

0.2292 g Substanz gaben 20.0 ccm trockenen Stickstoff bei 19° und 722 mm Druck.

| | Gefunden | Ber. für $C_8H_{17}NO$ |
|---|---|---|
| N | 9.52 | 9.79 pCt. |

Das Oel ist in Wasser wenig löslich, leichter löslich in Aether, Benzol und Alkohol. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Oenanthol und β-Methylhydroxylamin, wodurch es als Stickstoffäther charakterisirt ist.

Ein weiterer Beweis für die Formel $C_6H_{13}.CH.N.CH_3$ (O) liegt darin, dass beim Erhitzen des Körpers mit Jodwasserstoffsäure unter Druck Methylamin entsteht, welches durch die Carbylaminreaction, die Krystallform des Platindoppelsalzes und eine mit letzterer ausgeführte Platinbestimmung nachgewiesen wurde.

0.065 g Substanz gaben 0.0268 Pt.

| Gefunden | Ber. für $C_2H_{12}N_2Pt.Cl_6$ |
|---|---|
| Pt 41.23 | 41.24 pCt. |

## Benzylirung des Oenanthaldoxims.

### Oenanthaldoxim-N-Benzyläther, $C_6H_{13}.CH.N.CH_2.C_6H_5$. (O)

Benzylchlorid wirkt auf eine alkoholische Lösung von Oenanthaldoxim und Natriumäthylat schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft ein, der Benzyläther scheidet sich als eine weisse Masse aus. Verdünnt man mit Wasser und etwas Natronlauge, so wird der Benzyläther zunächst als Oel gefällt, das aber beim Schütteln zu einer Krystallmasse erstarrt. Diese wird abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und aus heissem Benzol umkrystallisirt. So werden farblose, perlmutterglänzende

Blättchen erhalten, welche bei 83° schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Wärme leicht löslich sind.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0.1568 g Substanz gaben 0.4382 g Kohlensäure und 0.1424 g Wasser.

II. 0.1448 g Substanz gaben 8.6 ccm trockenen Stickstoff bei 19° und 718 mm Druck.

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{14}H_{21}NO$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 76.22 | — | 76.71 pCt. |
| H | 10.09 | — | 9.59 „ |
| N | — | 6.44 | 6.39 „ |

Wird in die ätherische Lösung Salzsäuregas eingeleitet, so scheidet sich zunächst ein halbfester, weisser Niederschlag aus. Bei längerem Einleiten von Salzsäure verschwindet er wieder. Sowohl aus dem Niederschlag, wie auch aus der später entstandenen klaren Lösung wird durch Soda der ursprüngliche Benzyläther regenerirt. Wird der Aether mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so zerfällt er in Oenanthol und β-Benzylhydroxylamin, das durch seine Fähigkeit, Fehling'sche Lösung zu reduciren, erkannt wurde. Erhitzt man das Benzyloenanthaldoxim einige Stunden mit Jodwasserstoffsäure unter Druck auf 100°, so entsteht Benzylamin, das durch das charakteristische Aussehen und die Analyse des Platindoppelsalzes agnoscirt wurde.

0.097 g Substanz gaben 0.0304 g Pt.

| | Gefunden | Ber. für $C_{14}H_{20}N_2PtCl_6$ |
|---|---|---|
| Pt | 31.34 | 31.18 pCt. |

Alle diese Reactionen beweisen, dass auch das Product der Benzylirung ein Stickstoffäther,

$$C_6H_{13}.CH.N.CH_2C_6H_5$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$O$$

ist.

Der Benzyläther scheint sich mit Wasser verbinden zu können, doch geben die Wasserbestimmungen von frisch bereitetem und aus wasserhaltigem Aether umkrystallisirten Präparaten keine übereinstimmenden Werthe. Auch die Schmelzpunkte differirten. Manche frisch ausgefällten Präparate beginnen schon bei 64° zu schmelzen, andere erst bei 74°.

Oenanthaldoxim und Phenylcyanat.

Wird eine Lösung des Oxims in Aether mit der berechneten Menge Phenylcyanat versetzt, so tritt Erwärmung ein. Wird dann der Aether verdunstet, so bleibt ein farbloses, dickes Oel zurück, das nicht zum Erstarren zu bringen ist. Nach einiger Zeit erleidet es spontane Zersetzung unter Bildung von Diphenylharnstoff und Nitril. Das Additionsproduct schliesst sich also in dieser Beziehung vollständig den entsprechenden Derivaten anderer Synaldoxime an.

Nachdem es sich gezeigt hatte, dass Furfurol und Thiophenaldehyd mit stark alkalischen Hydroxylaminlösungen Antialdoxime liefern, schien es nicht unmöglich, dass sich auf diese Weise auch das Oenanthol in ein

Oenanthantialdoxim, $\begin{matrix} C_6H_{13} \cdot CH \\ HON \end{matrix}$ überführen lassen würde. Um dies zu prüfen, wurden 2 g Oenanthol in kleinen Portionen in eine wässrige Lösung von 2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 10 g Aetznatron eingetragen, wobei Erwärmung der Mischung eintritt. Das Oenanthol löst sich hierbei nicht vollständig auf, vielmehr ist in der Flüssigkeit eine Emulsion gebildet. Der unangenehme Oenantholgeruch ist aber fast vollständig verschwunden. Man setzt dann zur Bindung des freien Alkalis Natriumbicarbonat zu, schüttelt mit Aether aus und trocknet den ätherischen Auszug mit calcinirtem Kaliumcarbonat. Destillirt man den Aether unter ganz gelinder Erwärmung ab, so bleibt ein gelbliches Oel zurück. Eintragen eines Krystalls von Oenanthaldoxim bewirkt keine Krystallisation Löst man dies Oel in Aether und leitet man dann Salzsäuregas ein, so tritt keine Fällung ein, wie auch eine Lösung von festem Oenanthaldoxim durch Salzsäuregas nicht verändert wird. Wäscht man dann mit Sodalösung und lässt den Aether verdunsten, so krystallisirt bei 50 ° schmelzendes Oenanthaldoxim aus. Aus den Mutterlaugen scheidet sich noch etwas Oel ab. Lässt man die ursprüngliche ölige Substanz stehen, so scheiden sich nach und nach schöne Krystalle von festem Oenanthaldoxim aus, bis schliesslich Alles fest geworden ist. Mit Phenylcyanat giebt das Oel eine Verbindung, die nicht in festem Zustande erhältlich war.

Die hier mitgetheilten Beobachtungen deuten darauf hin, dass in dem öligen Product vielleicht das Oenanthantialdoxim vorliegt. Dieses zu beweisen, gelang mir bisher allerdings nicht, doch liegt die Vermuthung sehr nahe, dass eben dieses bei den wiederholten Versuchen

beobachtete ölige Product das gesuchte Isomere vorstellt. Denn analog dem Furfur und Thiophen Aldoxim könnte auch hier durch Oximirung des Oenanthols bei Gegenwart von freiem Alkali eine isomere Verbindung entstehen, was sehr bemerkenswerth wäre, da der sichere Nachweis der Existenz stereoisomerer Aldoxime der Fettreihe für die Theorie von Bedeutung ist. Auch könnte noch das Verhalten anderer alipathischer Aldoxime bei der Alkylirung geprüft werden.

# Zusammenfassung

## der hauptsächlichsten Resultate.

### A.

a) Neben dem bis jetzt mit Sicherheit bekannten Furfuraldoxim vom Schmelzpunkt 89° existirt noch ein zweites bei 73—74° schmelzendes. Ersteres ist Furfursynaldoxim, $C_4H_3O.\overset{\ddot{N}OH}{CH}$, letzteres das Furfurantialdoxim, $C_4H_3O.\overset{H\ddot{O}N}{CH}$. Das von Odernheimer erwähnte niedrig schmelzende Furfuraldoxim, dessen Existenz eine Zeit lang bezweifelt wurde, ist ein Gemenge der beiden Isomeren.

b) Vom Furfursynaldoxim wurden folgende Derivate dargestellt:

1. N-Methylfurfuraldoxim, $C_4H_3O.CH\underset{O}{\quad}N.CH_3$,

   Schmelzp. 91—92°.

2. Hydrat dieser Verbindung,
   $C_4H_3.O-CH.N.CH_3 + H_2O$,

   Schmelzp. 56°.

3. N-Benzylfurfursynaldoxim, $C_4H_3O.CH{-}N.C_7H_7$, (O)

Schmelzp. 85°.

4. Hydrat dieser Verbindung,

$C_4H_3O.CH{-}N.C_7H_7 + H_2O$, (O)

Schmelzp. 63°. Letztere Verbindung wurde früher für ein Isomeres des Benzyläthers angesehen. Dadurch, dass es als Hydrat erkannt wurde, ist der einzige Fall einer Isomerie bei Stickstoffäthern beseitigt.

5. Carbanilidofurfursynaldoxim,

$C_4H_3O.CH$
$\ddot{N}OCONH.C_6H_5$.

Diese Verbindung tritt in verschiedenen Modificationen auf. Näher untersucht wurde eine gelbe, bei ca. 65—72° unter Zersetzung schmelzende Modification und eine farblose vom Schmelzpunkt 98°. Letztere lässt sich in die isomere Verbindung des Furfurantialdoxims umlagern.

6. Carbo-*p*-toluidofurfursynaldoxim,

$C_4H_3O.CH$
$\ddot{N}OCONH.C_6H_4CH_3p$.

Tritt in einer gelben, bei 76—80° schmelzenden und einer farblosen, bei 96° schmelzenden Modification auf.

7. Carbo-*o*-toluidofurfursynaldoxim,

$C_4H_3O.CH$
$\ddot{N}OCONH.C_6H_4CH_3o$

wurde in einer gelben, bei 50° schmelzenden und

einer farblosen, bei 65° schmelzenden Modification erhalten.

c) Das Furfurantialdoxim liefert mit Phenylisocyanat das bei 138° schmelzende Carbanilidofurfurantialdoxim, $C_4H_3O.CH$ / $C_6H_5NH.CO\dot{O}\dot{N}$.

d) Furfurantialdoxim giebt bei Einwirkung von *p*-Tolylisocyanat, resp. *o*-Tolylisocyanat dieselben Verbindungen, wie das Furfursynaldoxim.

e) Die beiden isomeren Benzaldoxime verhalten sich gegen *p*-Tolylisocyanat in der Weise, dass ein jedes Aldoxim ein besonderes Additionsproduct liefert. Das Benzantialdoxim giebt das bei 121° schmelzende Carbo-*p*-toluidobenzantialdoxim, $C_6H_5.CH$, $p\,C_7H_7NH.CO\,O-\dot{N}$ das Benzsynaldoxim das bei 74—76° schmelzende Carbo-*p*-toluidobenzsynaldoxim, $C_6H_5.CH$ / $\dot{N}O\quad CONH.C_7H_7\,p$.

## B.

f) Neben dem schon bekannten festen Thiophensynaldoxim (Schmelzpunkt 133°) lässt sich durch Einwirkung einer stark alkalischen Hydroxylaminlösung auf Thiophenaldehyd das ölige Thiophenantialdoxim, $C_4H_3S.CH$ / $HO\dot{N}$ erhalten.

g) Das Thiophensynaldoxim giebt bei der Methylirung als Hauptproduct das N-Methylthiophenaldoxim, $C_4H_3S.CH-N.CH_3$ / $O$ (Schmelzpunkt 120°). In

kleinen Mengen entsteht ein öliger Sauerstoffäther Bei Einwirkung von Phenylcyanat auf das Synaldoxim entsteht das gelbe, bei 69—70° schmelzende Carbanilidothiophensynaldoxim,

$$C_4 H_3 S . CH$$
$$\ddot{N}O\,CO\,NH . C_6 H_5'$$

das sich in eine farblose, bei 77° schmelzende Modification umwandeln lässt. Letztere geht durch längeres Erwärmen mit Alkohol in Carbanilidothiophenantialdoxim über.

h) Das Thiophenantialdoxim giebt mit Phenylisocyanat das bei 144° schmelzende Carbanilidothiophenantialdoxim, $C_4 H_3 S . CH$ / $C_6 H_5 NH . COO\ddot{N}$.

i) Thiophenantialdoxim liefert mit *o*-Tolylisocyanat ein gelbes, bei 66° schmelzendes Additionsproduct. Dieses ist trotz dieser Bildungsweise ein Derivat des Synaldoxims, Carbo-*o*toluidothiophensynaldoxim,

$$C_4 H_3 S . CH$$
$$\ddot{N}O\,CO\,NH . C_6 H_4 CH_3\ o'$$

denn es liefert bei der Spaltung mit Alkalien Thiophensynaldoxim und lässt sich auch aus letzterem darstellen. Thiophenantialdoxim verhält sich also in dieser Beziehung gleich dem Furfurantialdoxim.

## C.

k) Das bei 50° schmelzende Oenanthaldoxim giebt bei der Methylirung einen öligen Stickstoffäther,

$$C_6 H_{13} . CH — N . CH_3$$
$$O$$
,

und bei der Benzylirung einen bei 83° schmelzenden *N*-Benzyläther, $C_6H_{13}.CH=N.CH_2.C_6H_5$ (O), zeigt sich also auch in dieser Hinsicht als Synaldoxim.

1) Wird Oenanthol mit einer stark alkalischen Hydroxylaminlösung zusammengebracht, so entsteht ein öliges Product, das erst bei längerem Stehen, sowie rasch beim Behandeln mit Salzsäuregas in das feste Oenanthaldoxim übergeht. Vermuthlich liegt hier ein isomeres Oenanthaldoxim vor.

MÜNCHEN.
G. Franz'sche h. b. Hofbuchdruckerei (G. Emil Mayer).